

山形大学紀要(工学)第17巻 第2号 昭和58年1月  
Bull. of Yamagata Univ., Eng., Vol. 17, No. 2, Jan. 1983

## 側鎖イミダゾール含有コポリマーの触媒反応 速度におよぼす因子—活性基集団の分布率

羽山 茂\*・石鍋 孝夫\*\*

\*工学部 高分子化学科

\*\*工学部 高分子材料研究施設

(昭和57年8月31日受理)

### 1. 緒言

側鎖イミダゾール ( $I_m$ ) 含有コポリマーはポリ4(5)-ビニルイミダゾール ( $PVI_m$ )<sup>1)</sup> とともに加水分解酵素のモデル高分子として早くから注目され、活性エステルの加水分解触媒として、その作用速度<sup>2)</sup> および触媒反応機構など<sup>3)~5)</sup> の解明が相ついで行われた。筆者(羽山)は10年前にミシガン大学へ文部省派遣研究員として留学した時以来、C.G.Overberger 教授と共同研究の形で、活性アミド基質(アゾリド)<sup>6)</sup> の加水分解反応に対する  $PVI_m$  および  $I_m$  含有コポリマーの触媒作用を検討し、その作用速度<sup>7)~13)</sup> および触媒反応機構<sup>14)~19)</sup> について報告した。 $PVI_m$  および  $I_m$  含有コポリマーをエステルの加水分解反応に触媒として作用させた場合、その触媒反応機構は Michaelis-Menten (MM) 動力学式を適用して説明され、動力学パラメーター<sup>2)~5)</sup> を計算できた。しかし、アゾリド基質の加水分解反応に対しては、低分子イミダゾール<sup>20) 21)</sup> も  $PVI_m$ <sup>13)</sup> もともに一般塩基触媒として作用することが報告されている。一方側鎖  $I_m$  含有コポリマーは  $I_m$  が中性基 ( $A_1$ ) と酸性基 ( $A_2$ ) に分かれて分布し、さらに共重合成分 ( $B$ ) が混在するため、その分子形状は Fig 1 に示すように複雑な結合状態にある。したがってその触媒反応速度式には不均一系に適用される速度式を用いる方が良いと考えられる。筆者らは活性エステルおよびアゾリド基質の加水分解における  $I_m$  含有コポリマーの触媒反応において Langmuir 型の吸着<sup>22)</sup> を考えた不均一触媒反応動力学式を導いた。その式は求核触媒反応機構を考えて誘導された MM 式と同型であるだけでなく、 $K_m$  (Michaelis 定数) に代わって  $K_L$  (Langmuir 定数) が含まれていた。その式に実測値をあてはめることにより、 $K_L$  および速度定数を決定<sup>15)~18)</sup> できた。本報ではさきの動力学式の誘導<sup>10)</sup> の時と同様、不均一触媒反応の考えに立ち、触媒活性基グループの再生率 ( $\mu$ ) とその作用効率を考慮した不均一触媒反応速度式を誘導する。その速度定数 ( $k_{CG}$ ) は全  $I_m$  濃度に対して計算される二次触媒反応速度定数 ( $K_{cat}$ )<sup>23)</sup> と最適触媒反応機構にかなう触媒活性基グループのモル分率によって関係づけられる。そこで  $k_{CG}$  の計算を行うため有効な触媒活性基グループのモル分率計算法を述べ、それと実測の  $k_{cat}$  値から  $k_{CG}$  への換算再評価を試み、 $I_m$  含有コポリマーの触媒反応機構と  $k_{CG}$  の対応について考察を行う。

## 2. 実験

### 2.1 $I_m$ 含有コポリマー

$PVI_m$  は Overberger の方法<sup>1)</sup> で合成した。 $I_m$  含有コポリマーはビニルイミダゾール ( $VI_m$ ) とアクリル酸 (AA) およびアクリルアミド ( $AA_m$ ) の仕込比 ( $A_f, B_f$ )<sup>23)</sup> を変えて合成した。前報<sup>16)</sup> 同様, AA コポリマーをコポリマー 4,  $AA_m$  コポリマーをコポリマー 5 とする。共重合組成曲線から得られたモノマー反応性比はコポリマー 4<sup>16)</sup> では,  $r_{Im}=0.1$ ,  $r_{AA}=0.3$  であった。コポリマー 5<sup>14)</sup> では,  $r_{Im}=0.13$ ,  $r_{AAm}=0.76$  であった。コポリマー 5 のシーケンス分布曲線はコポリマー 4 の曲線<sup>16)</sup> とよく似ていた。

### 2.2 基質

P-ニトロフェニル酢酸 (PNPA) は東京化成(株) の製品をプロピオン酸エチルより再結晶して使用した。アゾリド基質にはアセチルベンゾトリアゾール (ABT)<sup>13)</sup> とプロピオニルベンゾトリアゾール (PBT)<sup>16)</sup> およびカチオン性アゾリド (TBTI)<sup>16)</sup> を使用した。またアニオン性アゾリドとしてグルタリルベンゾトリアゾール (GBT) を無水グルタル酸と等量のベンゾトリアゾールから ABT と同様<sup>13)</sup> にして合成した。生成物はプロピオン酸エチルより再結晶して加水分解基質として使用した。収率 60%, mp 139.5°C ~ 140.5°C, 赤外吸収スペクトルには  $1700\text{cm}^{-1}$  にカルボニルの吸収, 紫外吸収スペクトルには 300nm に特性吸収を認めた。元素分析:  $C_{11}H_{11}N_3O_8$  に対する理論値: C, 56.65%; H, 4.72%; N, 18.02%。実測値: C, 56.60%; H, 4.54%; N, 18.11%。

### 2.3 加溶媒分解速度の測定

基質は 20vol % エタノール水溶液に溶かし, 文献既述の方法<sup>4)</sup> に従って, 吸光度変化を測定して, 一次分解速度定数を計算した。二次触媒反応速度定数 ( $k_{cat}$ )<sup>4)</sup> は全  $I_m$  濃度に対して計算した。そのときの  $k_{cat}$  の溶媒濃度依存項<sup>16)</sup> はコポリマー 4 では  $(1-\theta)^3$  コポリマー 5 では  $PVI_m$  同様<sup>16)</sup>  $(1-\theta)^3$  であった。ここで  $\theta$  はエタノール濃度 (小数) を表す。

## 3. 不均一触媒反応速度定数

### 3.1 不均一触媒反応速度式

Fig. 1 のコポリマー主鎖に沿って分布する側鎖  $I_m$  を含む活性連鎖グループの濃度を

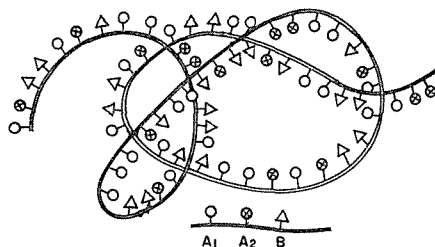


Fig. 1 Sequence of the imidazolyl-containing copolymer.

羽山・石鍋：側鎖イミダゾール含有コポリマーの触媒反応速度におよぼす因子—活性基集団の分布率

$[N_e]$ ，そのうち基質を吸着したグループの濃度を  $[N]$  とし，定常的に進行しつつある触媒反応における  $[N]$  の再生係数を  $\mu$  とすれば，Langmuir 型の吸着を考慮した不均一触媒反応速度式は式（１）で与えられる（注１）。この式に含まれる  $K_L$ （Langmuir 定数）と  $k_i$ （吸着基質の加水分解における一次反応速度定数）は

$$V_{cat} = -d[S]/dt = k_i[N]\mu = \frac{k_i\mu[N_e][S]}{K_L\mu + [S]} \quad (0 < \mu < 1) \quad (1)$$

既報<sup>16)</sup> の動力式と同じものであり， $[S]$  は基質濃度を表わす。式（１）では，全  $I_m$  濃度  $[N_o]$  に代わって  $[N_e]$  が用いられている。式（１）より式（２）を得る。その積分定数  $k_a$  と  $k_b$  の間には式（３）の関係が成り立つ（注２）。

$$\ln \frac{[S_o]}{[S]} + \frac{[S_o] - [S]}{K_L\mu} = (k_a + k_b)[N_e]t \quad (2)$$

$$k_a + k_b = k'_a = k_i/k_L \quad (3)$$

いま  $k' = k'_a[N_e]$  とおけば， $k'$  は式（２）より一次触媒反応速度定数となる。一方全  $I_m$  濃度  $[N_o]$  に対して計算される  $k_{cat}$  は式（４）<sup>9)</sup> で与えられる。ここで  $k'$  と  $k''$  は別々に計算されたものではあるが，ともに一次触媒反応速度

$$k_{cat} = (k_{obs} - k_o)/[N_o] = k''/[N_o] \quad (4)$$

定数であるから， $k' \equiv k''$  とおけば式（５）を得る。

$$k_{cat} = k'_a[N_e]/[N_o] \quad (5)$$

いま全側鎖基濃度に対する  $[N_e]$  のモル分率を  $\lambda_e$  とすれば，全イミダゾール濃度  $[N_o]$  のモル分率  $\phi_A$  との間に式（６）の関係があるので，式（６）と式（５）から式（７）を得る。

$$[N_e] = \lambda_e[N_o]/\phi_A \quad (6)$$

$$k_{cat} = k'_{ca} \lambda_e \quad (7)$$

$$\text{ここで } k'_{ca} = k'_a/\phi_A$$

つぎに  $[N_e]$  のうち，特定な触媒反応機構にかなう活性連鎖グループの濃度を  $[N_e]_p$  とし，全側鎖基濃度に対するモル分率を  $(\lambda_e)_p$  とすれば，式（８）の関係を得る。式（５）に式（６）と（８）を代入すれば式（９）を得る。

注１）触媒活性基グループに吸着された基質の脱着速度は式（１'），そのグループに基質の吸着される速度は式（２'）で与えられる。ここで

$$-d[S]/dt = -k_{\uparrow}[N]\mu \quad (1')$$

$$d[S]/dt = k_{\downarrow}[S]\{[N_e] - [N]\} \quad (2')$$

$k_{\uparrow}$ ， $k_{\downarrow}$  はそれぞれの速度定数を示す。したがって定常状態では式（３'）が成立する。

$$[N] = \frac{k_{\downarrow}[S][N_e]}{k_{\uparrow}\mu + K_{\downarrow}[S]} = \frac{[N_e][S]}{K_L\mu + [S]} \quad (3')$$

$$\text{ここで } K_L = k_{\uparrow}/k_{\downarrow}$$

$$[N_c]_p = (\lambda_c)_p [N_o] / \phi_A \quad (8)$$

$$k_{cat} = k_{CG} (\lambda_c)_p (1-\theta)^b \quad (9)$$

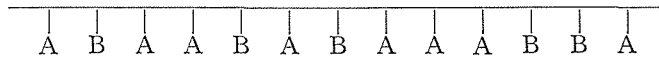
ここで  $k_{CG} = k'_\omega \cdot \lambda_c / \{(\lambda_c)_p \cdot \phi_A (1-\theta)^b\}$

式(9)の  $k_{CG}$  は不均一触媒反応において特定な触媒反応機構にかなう活性連鎖グループによる二次触媒反応速度定数である。 $k_{CG}$  を計算するためにはコポリマーの触媒活性連鎖グループのモル分率  $\lambda_c$ ,  $(\lambda_c)_p$  と  $\phi_A$  および  $(1-\theta)^b$  を知る必要がある。

### 3.2 コポリマーの触媒活性連鎖グループのモル分率計算法

#### 3.2.1 二連鎖ユニットのモル分率

コポリマー4および5のようにビニルイミダゾール（A成分）とAAまたはAA<sub>m</sub>の共重合成分（B成分）で重合されたコポリマーがつぎのような構成状態にあるとすれば、[AA], [AB], [BA] および [BB] の4種の二連鎖ユニットのモル分率 ( $\phi_{AA}$ ,  $\phi_{AB}$ ,



$\phi_{BA}$ ,  $\phi_{BB}$ ) は式(10)で計算される。ここでA成分とB成分のモル分率の和は1とする。 $(\phi_A + \phi_B = 1)$ 。式(10)でRはrun number<sup>23)</sup>と呼ばれ、

$$\left. \begin{aligned} \phi_{AB} &= R/2 = \phi_{BA}, \quad \phi_{AA} = \phi_A - R/2 \\ \phi_{BB} &= \phi_B - R/2 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

共重合曲線とA, B=成分のモノマー反応性比 ( $r_1, r_2$ ) から式(11)により計算できる。ここで  $A_f$  と  $B_f$  は共重合曲線において  $\phi_A$  と  $\phi_B$  に対応するA成分とB成分のモノマー

$$R = \frac{2}{2 + r_1(A_f/B_f) + r_2(B_f/A_f)} \quad (11)$$

仕込比である。Fig. 2にコポリマー4と5の  $R \sim \phi_A$  曲線を示す。

つぎに中性溶液中では  $I_m$  が中性基 ( $A_1$ ) と酸性基 ( $A_2$ ) および触媒作用に関与できない状態におかれた  $I_m$  基 ( $A_3$ ) に分かれ、共重合成分も解離によって  $B_4$  と  $B_5$  に分かれて分布すると考えれば、 $A_1 \sim B_5$  のモル分率を  $\phi_1 \sim \phi_5$  とおいて式(12)の関係が成り立つ。これより、 $\phi_{AA}$ ,  $\phi_{AB}$ ,  $\phi_{BA}$ ,  $\phi_{BB}$  は式(13)～(15)で計算できる。

$$\phi_A = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3, \quad \phi_B = \phi_4 + \phi_5, \quad \phi_A + \phi_B = 1 \quad (12)$$

注2) 式(2)において  $X = 1 - [S]/[S_o]$ ,  $Y = [S_o]/K_L$  とおけば、

$$X = \mu_{k_B} [N_o] t / Y \quad (4')$$

$$-\ln(1-X) = X + X^2/2 + X^3/3 + \dots = k_\omega [N_o] t \quad (5')$$

を得る。ここで  $0 < X \leq 0.5$  の実測条件を入れると、式(6')を得る。  $(5/7)Yk_\omega < \mu_{k_B} < Yk_\omega$ ,

$$\therefore \mu_{k_B} = (6/7)Yk'_\omega \quad (6'')$$

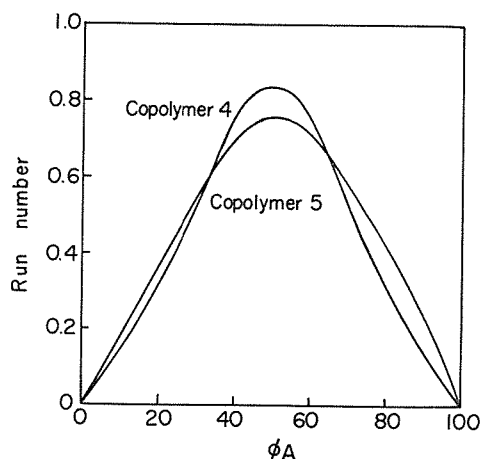


Fig. 2 Run number of copolymers 4 and 5.

$$\phi_{AB} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^5 (R/2) \phi_i \phi_j / \phi_A \phi_B \quad (i=1,2,3, j=4,5) \quad (13)$$

$$\phi_{BA} = \sum_{i=4}^5 \sum_{j=1}^3 (R/2) \phi_i \phi_j / \phi_A \phi_B \quad (i=4,5, j=1,2,3) \quad (13')$$

$$\phi_{AA} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 (\phi_A - R/2) \phi_i \phi_j / \phi_A^2 \quad (i,j=1,2,3) \quad (14)$$

$$\phi_{BB} = \sum_{i=4}^5 \sum_{j=4}^5 (\phi_B - R/2) \phi_i \phi_j / \phi_B^2 \quad (i,j=4,5) \quad (15)$$

$$\text{よって } \phi_{AA} + \phi_{AB} + \phi_{BA} + \phi_{BB} = 1 \quad (16)$$

$$\text{いま } \phi_{AA} = \phi'_{AA} + \phi''_{AA} = (\phi_A - R/2)$$

$$\text{ここで } \phi'_{AA} = 2\phi_{12} + 2\phi_{23} + 2\phi_{31}, \quad \phi''_{AA} = \phi_{11} + \phi_{22} + \phi_{33}$$

$$\text{また } \phi_{BB} = \phi'_{BB} + \phi''_{BB}$$

$$\text{ここで } \phi'_{BB} = 2\phi_{45}, \quad \phi''_{BB} = \phi_{44} + \phi_{55}$$

とし、 $R'$  を異質側鎖基間の結合割合とすれば、

$$R' = \phi'_{AA} + \phi'_{BB} + 2\phi_{AB}$$

$$\text{よって } \phi'_{AA} + \phi'_{BB} = R' - R \quad (17)$$

となる。Fig. 3 に  $\phi_3 = \phi_5 = 0$  において、 $(R' - R) \sim \phi_A$  曲線、Fig. 4 に  $R' \sim \phi_A$  曲線を示す。

### 3.2.2 三連鎖ユニットのモル分率

いま  $\phi_{ij}$  の確率を  $P_{ij}$  とすれば、三連鎖ユニットのモル分率は、式 (18) を用いて式 (19) により計算できる。

$$P_{ij} = \phi_{ij} / \phi_i \quad (i,j=1, \sim 5) \quad (18)$$

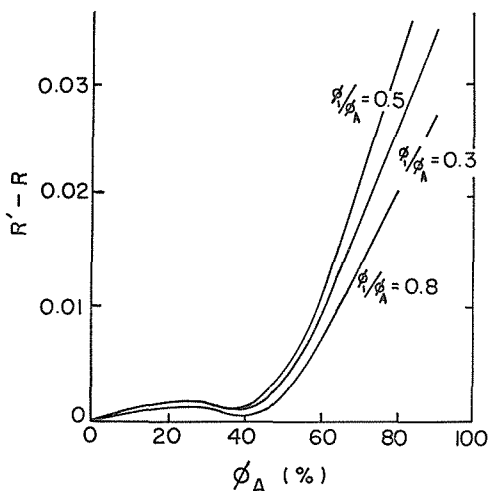


Fig. 3 Plots of  $(R'-R)$  vs.  $\phi_A$  (%). Copolymer 4,  $R'-R$ =run number of linkages involving both neutral and cationic Im groups.

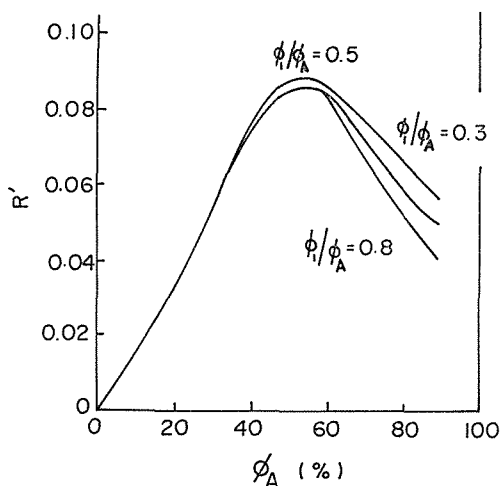


Fig. 4 Plots of  $R'$  vs.  $\phi_A$ . Copolymer 4,  $R'$ =total run number of linkages between neutral, cationic imidazolyl groups and other monomer unit.

注3) いま  $i = 1, 2, 3$  ならば

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^5 P_{ij} &= \frac{1}{\phi_i} \sum_{j=1}^5 \phi_{ij} = \frac{1}{\phi_i} \left[ \left( \phi_A - R/2 \right) \frac{\phi_i}{\phi_A^2} \sum_{j=1}^3 \phi_j + \frac{R}{2} \cdot \frac{\phi_i}{\phi_A \phi_B} \sum_{j=4}^5 \phi_j \right] \\ &= \frac{1}{\phi_i} \frac{\phi_i}{\phi_A} \left[ \phi_A - R/2 + \frac{R}{2} \right] = 1 \end{aligned}$$

また  $i = 4, 5$  ならば

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^5 P_{ij} &= \frac{1}{\phi_i} \sum_{j=1}^5 \phi_{ij} = \frac{1}{\phi_i} \left[ \left( \frac{R}{2} \right) \frac{\phi_i}{\phi_A \phi_B} \cdot \sum_{j=1}^3 \phi_j + \left( \phi_B - \frac{R}{2} \right) \frac{\phi_i}{\phi_B^2} \sum_{j=4}^5 \phi_j \right] \\ &= \frac{1}{\phi_i} \frac{\phi_i}{\phi_B} \left[ \frac{R}{2} + \phi_B - \frac{R}{2} \right] = 1 \end{aligned}$$

羽山・石鍋：側鎖イミダゾール含有コポリマーの触媒反応速度におよぼす因子—活性基集団の分布率

$$\phi_{ijk} = P_{ij} \cdot P_{jk} \cdot \phi_i = \phi_{ij} \cdot \phi_{jk} \cdot \phi_i / \phi_i \phi_j \quad (19)$$

(i, j, k = 1, \sim 5)

ここで式 (20) の関係が成り立つので (注 3), 式 (21) の関係を得る。

$$\sum_{j=1}^5 P_{ij} = \sum_{j=1}^5 P_{ji} = 1 \quad (i, j = 1, \sim 5) \quad (20)$$

$$\sum_{j,k} \phi_{ijk} = \sum_{i=1}^5 \phi_i \sum_{j=1}^5 P_{ij} \sum_{k=1}^5 P_{jk} = \sum_{i=1}^5 \phi_i = 1 \quad (21)$$

したがって色々な形式の三連鎖ユニットのモル分率が統一して式 (17) で計算できる。

### 3.2.3 多連鎖ユニットのモル分率

式 (19) の計算方式を多連鎖ユニットのモル分率 ( $\phi_{ijkl\dots}$ ) の計算に拡張すると, 式 (22) を得る。式 (20) の関係を用いると式 (22) の総和は 1 となる。したがって多連鎖

$$\phi_{ijkl\dots} = \phi_i \cdot \phi_{ij} \cdot \phi_{jk} \cdot \phi_{kl} \dots / \phi_i \phi_j \phi_k \dots \quad (22)$$

(i, j, k, l, \dots = 1, \sim 5)

ユニットのモル分率は式 (22) に式 (13), (13'), (14) および (15) の関係を代入すれば, 式 (23) の形にまとめられる。

$$\phi_{ijkl\dots} = (\phi_A - R/2)^c (R/2)^d (\phi_B - R/2)^e \phi_1^f \phi_2^g \phi_3^h \phi_4^u \phi_5^v / \phi_A^a \phi_B^b \quad (23)$$

(i, j, k, l, \dots = 1, \sim 5)

式 (23) において f, g, h, u, v は n 連鎖ユニットに含まれる A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub> の数を示す。n 連鎖ユニットの数は 5<sup>n</sup> 個存在する。そのうち側鎖 I<sub>m</sub> 基を含み触媒活性基グループとなり得る連鎖ユニットのモル分率の和が λ<sub>c</sub>, さらにそれらのうちから最適触媒反応機

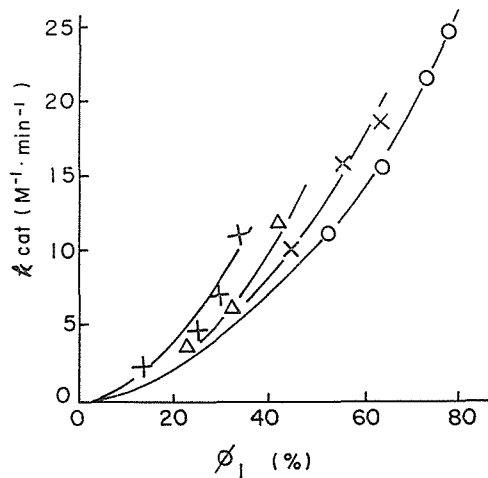


Fig. 5 Plots of  $k_{cat}$  vs.  $\phi_1$  (%) on the solvolysis of PNPA catalyzed by Poly[VIm-co-AA].  $\phi_A = 77\%$  (o), 67% (x), 50% ( $\Delta$ ), 37% (+).

構にかなう連鎖ユニットのモル分率を抜き出せば、その合計値は式(9)の $(\lambda_e)_p$ に相当する。

#### 4. 実験結果と考察

##### 4.1 最適触媒反応機構にかなう活性連鎖グループ

Fig. 5 には  $\phi_A$  の異なるコポリマー 4 を触媒に用いた PNPA の加溶媒分解 (20vol % エタノール水中) における  $k_{cat}$  と  $\phi_1$  の関係を示す。Fig. 6 の左側には  $\phi_A=0.56$  のコポリマー 5 を触媒に用いた GBT の加溶媒分解における  $k_{cat}$  と  $\phi_1/\phi_A$  の関係、Fig. 7 には  $\phi_A=0.41$  のコポリマー 4 を触媒に用いた TBTI の加溶媒分解における  $k_{cat} \sim \phi_1$  の関係を示す。コポリマー 4 と 5 は中性付近の 20vol % エタノール水溶液にはほぼ完全に溶けるため、 $A_3$  がほとんど無いと考えられる ( $h=0$ )。また両コポリマーは中性付近の水溶液では共重合成成分 (B) が  $B_4$  と  $B_5$  に分かれることは無いので、式 (23) で  $v=0$  とおける。

Fig. 6 の左側では  $k_{cat}$  の最大値は  $\phi_1/\phi_A=0.5$  付近に認められ、Fig. 7 の  $k_{cat}$  の最大値は  $\phi_1/\phi_A=0.75$  付近に認められる (3/4 側)<sup>2)</sup>。したがって Fig. 6 の実測点のプロットは  $(\phi_1 \cdot \phi_2)$  の曲線一点破線上にはほぼ分布し、また Fig. 7 のプロットは  $(\phi_1^3 \cdot \phi_2)$  の曲線 (実線) に沿って分布する。後者の場合、破線の  $(\phi_1 \cdot \phi_2)$  曲線とはかけ離れている。

Table 1 に Fig. 5 ~ 7 の  $k_{cat} \sim \phi_1(\phi_1/\phi_A)$  曲線を考慮した 3 種の最適触媒反応機構を示した。Fig. 8 に Table 1 のそれぞれの機構にかなう連鎖ユニットの代表的な図式的構成を示した。Table 1 の機構 I-a, I-b ではコポリマーと基質間の疎水性相互作用が働く触媒反応で、I-a では 2 個並んだ  $A_1$  の協同作用、I-b では離れた位置の  $A_1$  がコポリマー主鎖のたわみに応じて接近し、協同して基質のカルボニル攻撃を行う場合である。機構 II と III はともに静電相互作用に基づく基質の引きつけ作用のあとで  $A_1$  によるカルボニル攻撃が行

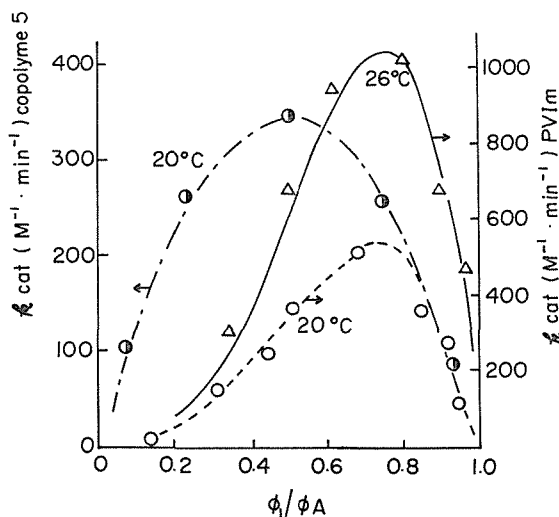


Fig. 6 Plots of  $k_{cat}$  vs.  $\phi_1/\phi_A$  on the solvolysis of GBT catalyzed by copolymer 5 (●) and poly-4(5)-vinylimidazole (○, △).



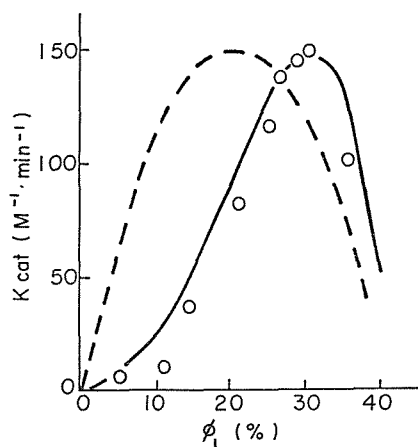


Fig. 7 Plot of  $k_{cat}$  vs.  $\phi_1$  (%) on the solvolysis of TBTI catalyzed by copolymer 4 with 41 mol-% VIm.

Table 1 Catalytic reaction mechanism and cooperative linkage units of Im-containing copolymer.

| Catalytic mechanism | Applicable linkages | Variables          | $(\lambda_c)_p^{*1}$ | number of $(\lambda_c)_p$ |
|---------------------|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------------|
| I-a                 | [11]                | $\phi_1^2$         | $\Phi_1$             | 3                         |
| I-b                 | [1441]              | $\phi_1^2$         | //                   |                           |
| II-a'               | [142]               | $2\phi_1\phi_2$    | $\Phi_2$             | 10                        |
| II-b'               | [1221]              | $\phi_1^2\phi_2^2$ | //                   |                           |
| III-a               | [114412]            | $2\phi_1^3\phi_2$  | $\Phi_{3a}$          | 16                        |
| III-b               | [241114]            | $2\phi_1^3\phi_2$  | $\Phi_{3b}$          | 20                        |
| III-c               | [1121]              | $2\phi_1^3\phi_2$  | $\Phi_{3c}^{*2}$     | 2                         |

\*1 Figures 9-15.

\*2 PVIIm (Fig. 6).

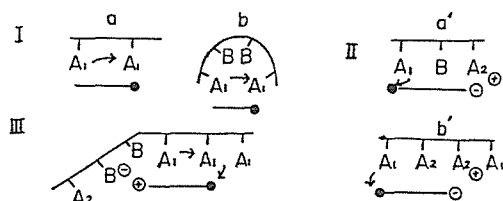


Fig. 8 Catalytic reaction mechanism.

われる場合である。そのさい、最適触媒反応機構となるための必要条件は活性基質のイオン性基とカルボニル基の間隔がコポリマーの  $A_1$  と対イオン間の間隔と合致することである。

$\alpha$ -キモトリプシンの触媒活性基グループは1分子中に1個存在するため  $[N_e]_p = [N_o]$ , または  $(\lambda_e)_p = \phi_A$ 。したがって  $k_{cat}$  は  $k_{CG}$  に相当する。低分子イミダゾールでは中性基の触媒活性が考えられるだけである。

## 4.2 $k_{CG}$ の計算

### 4.2.1 機構Iにかなう触媒活性基グループの $k_{CG}$

機構 I-a にかなうコポリマー 4 の  $[A_1-A_1]$  連鎖ユニットのモル分率  $\phi_{11}$  と機構 I-b にかなう  $\phi_{1441}$  と  $\phi_{14441}$  の3種の合計値 ( $\Phi_1$ ) を  $\phi_A$  と  $\phi_1/\phi_A$  を関数として計算し, Fig. 9 の等高線で示した。 $\phi_A$  と  $\phi_1/\phi_A$  が大きくなるとともに  $\Phi_1$  は急上昇している。Fig. 10 には  $\phi_1/\phi_A = 1.0 \sim 0.4$  の範囲にわたる  $\Phi_1 \sim \phi_A$  の関係 (Fig. 8 の断面) を示した。Fig. 5 の各実測点 ( $\circ \times \triangle +$  印) の  $\phi_1/\phi_A < 0.8$  における  $\Phi_1 = (\lambda_e)_p$  を Fig. 10 より求めておき,  $\phi_A$  の異なるコポリマー 4 の各試料の  $k_{CG}$  を式 (9) より計算して Table 2 に示した。しかしこのようにして  $k_{cat}$  から換算した  $k_{CG}$  は  $\phi_1/\phi_A \approx 0.8$  における  $k_{cat}$  の2~6倍に過ぎなかった。つぎに任意の各  $\phi_1/\phi_A$  に対する  $\Phi_1$  を Fig. 10 より求めておき, 式 (9) に入れて  $k_{CG}$  から逆算した  $k_{cat}$  ( $k'_{cat}$  とする) の  $\phi_1$  に対するプロットを Fig. 5 の実線で示した。Fig. 11 は  $\phi_A$  の異なるコポリマー 4 の  $\phi_{11}$ ,  $\phi_{1441}$  および  $\phi_{14441}$  を  $\phi_1/\phi_A = 0.8$  において  $\phi_A$  を変えて計算したグラフである。 $\phi_{11}$  は  $\phi_A$  の増加とともに急上昇するのに対し,  $\phi_{1441}$  と  $\phi_{14441}$  はゼロに近づく。しかし  $\phi_A < 0.5$  では逆に  $\phi_{1441} > \phi_{11}$  となり, さらに  $\phi_A < 0.4$  では  $\phi_{14441} > \phi_{11}$  となる。このことは  $\phi_A$  の大きいコポリマー 4 では機構 I-a の触媒反応,  $\phi_A < 0.5$  の試料では機構 I-b の触媒反応が起こり易くなることを示している。 $\Phi_1$  から  $\phi_{141}$  を除いた理由は,  $[A_1-B_4-A_1]$  連鎖ユニットの2つの  $A_1$  は主鎖のたわみ運動だけでは協同して触媒反応を行える距離まで近づけないからである (Fig. 8 I-b)。

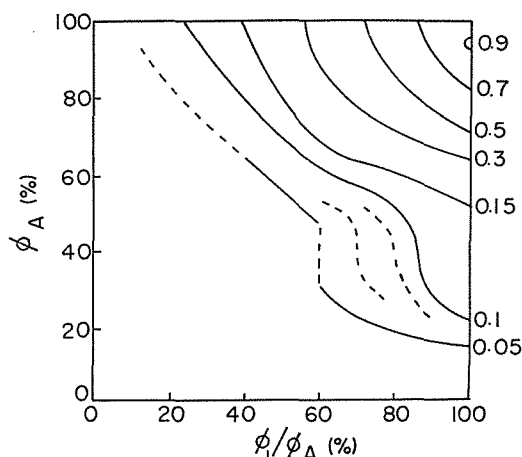


Fig. 9 Contour lines of  $\Phi_1$  of copolymer 4.

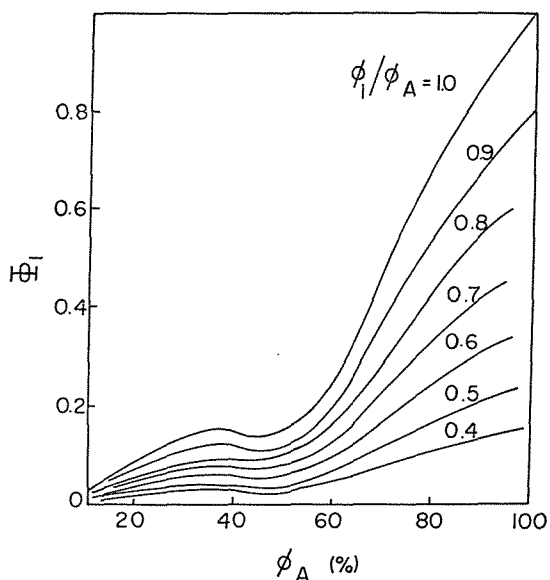


Fig. 10 Plots of  $\Phi_1$  vs.  $\phi_A$  (%) of copolymer 4 at various  $\phi_1/\phi_A$ .

Table 2 Calculation of  $k_{CG}$

| Catalytic mechanism | Substrate-copolymer | $\phi_A(\%)$ | R/2   | $\phi_1/\phi_A$ | Total mole fraction      | $k_{CG}$ ( $M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) |
|---------------------|---------------------|--------------|-------|-----------------|--------------------------|---|
| I                   | PNPA-4              | 37           | 0.35  | 0.8             | 0.1035                   | 120   |
|                     |                     | 50           | 0.42  | "               | 0.0940                   | 166   |
|                     |                     | 67           | 0.30  | "               | 0.2541                   | 87.3  |
|                     |                     | 77           | 0.19  | "               | 0.3922                   | 59.8  |
| I                   | ABT-4               | 43           | 0.40  | 0.5             | 0.0367                   | 364   |
|                     |                     | 62           | 0.36  | "               | 0.0698                   | 445   |
|                     |                     | 80           | 0.16  | "               | 0.1680                   | 295   |
| II                  | GBT-5               | 56           | 0.37  | 0.5             | 0.1699                   | 3966  |
| III                 | TBTI-4              | 41           | 0.385 | 0.75            | $4.33 \times 10^{-4*1}$  | 652855                                      |
|                     |                     | "            | "     | "               | $51.06 \times 10^{-4*2}$ | 45902                                       |
| III                 | GBT-PVIm            | 100          | 0     | 0.75            | 0.4218                   | 2361  |
|                     |                     |              |       |                 | (26°C)                   | 4954  |
| I                   | PBT-PVIm            | 100          | 0     | 0.8             | 0.64                     | 366   |
|                     | ABT- "              | "            | 0     | 0.7             | 0.49                     | 195   |

\*1  $\Phi_{3a}$

\*2  $\Phi_{3b}$

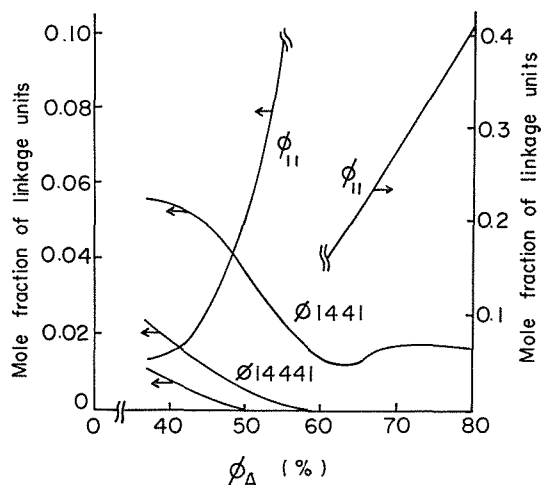


Fig. 11 Mole fraction of linkage units available toward mechanism I. Copolymer 4.  $r_{Im}=0.1$ ,  $r_{AA}=0.3$ ,  $\phi_1/\phi_A=0.8$ .

#### 4.2.2 機構Ⅱにかなう活性連鎖グループの $k_{cg}$

Fig. 6 の図形から Table 1 の機構Ⅱ-a' およびⅡ-b' にかなうコポリマー4の10種の触媒活性連鎖ユニットのモル分率の和 ( $\Phi_2$ ) を  $\phi_A$  と  $\phi_1/\phi_A$  の関数として Fig. 12 に等高線で示した。 $\phi_1/\phi_A=0.5$  では  $\phi_A$  が大きくなると、 $\Phi_2=(\lambda_c)_p$  は急増する。しかし等高線図は全体的には馬蹄形を示した。Table 3 に  $\phi_1/\phi_A=0.5$  における  $\Phi_2=(\lambda_c)_p$  を計算した。これら10種の連鎖ユニット以外にも  $(\phi_1 \cdot \phi_2)$  および  $(\phi_1^2 \cdot \phi_2^2)$  の関数形を  $\phi_{ijkl\dots}=\lambda_c$  にもつ連鎖グループは沢山あり、Table 3 の下段に示した。そのうち28種は上記10種の  $(\lambda_c)_p$  と重複し、残りの26種は機構Ⅱ-a' およびⅡ-b' に従って触媒反応に関与できないもの

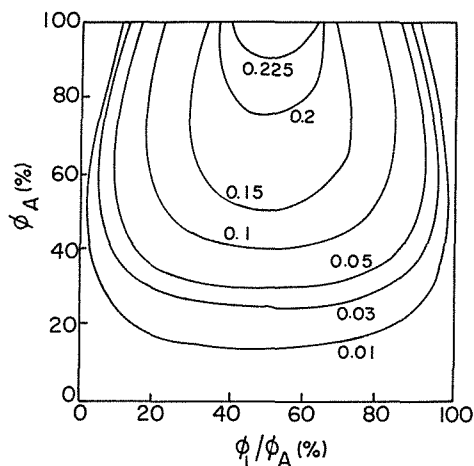


Fig. 12 Contour lines of  $\Phi_2$  of copolymer 5.

Table 3 Mole Fraction of Linkage Units Applicable to the Mechanism II.  
Copolymer 5,  $\phi_A=0.56$ ,  $R/2=0.37$ .

| Group   | Mole fraction of linkage unit at $\phi_1/\phi_A=0.5$ |                 |   |  |                 |                 |
|---|--|-----------------|---|--|-----------------|-----------------|
| a'  | $2\phi_{142}$  |                 | $2(R/2)^2\phi_1 \cdot \phi_2/\phi_A^2\phi_B=0.1555$             |  |                 |                 |
| b'  | $2\phi_{1122}$                                       | $\phi_{1221}$   | $\phi_{2112}$   | $4(\phi_A-R/2)^3\phi_1^2\phi_2^2/\phi_A^6=0.00546$ |                 |                 |
|   | $2\phi_{14122}$                                      | $2\phi_{24211}$ | $4(\phi_A-R/2)^2(R/2)^2\phi_1^2\phi_2^2/\phi_A^6\phi_B=0.00895$ |  |                 |                 |
| Total mole fraction=0.16991                             |  |                 |   |  |                 |                 |
| Mole fraction overlapped with that of groups a' and b': |  |                 |   |  |                 |                 |
| $2\phi_{1424}$  | $2\phi_{2414}$                                       | $2\phi_{11422}$ | $2\phi_{41424}$   | $2\phi_{21421}$                                    | $2\phi_{14244}$ | $2\phi_{14221}$ |
| $2\phi_{14212}$   | $2\phi_{12214}$                                      | $2\phi_{12142}$ | $2\phi_{41122}$   | $2\phi_{21124}$                                    | $2\phi_{21142}$ | $2\phi_{11224}$ |
| Mole fraction of unavailable units:                     |  |                 |   |  |                 |                 |
| $2\phi_{12}$  | $2\phi_{124}$  | $2\phi_{214}$   | $2\phi_{1212}$  | $2\phi_{4124}$                                     | $2\phi_{2144}$  | $2\phi_{1442}$  |
| $2\phi_{14442}$   | $2\phi_{41442}$                                      | $2\phi_{21214}$ | $2\phi_{12124}$   | $\phi_{23412}$                                     | $\phi_{12421}$  |                 |

である。そのわけは、これら26種の連鎖ユニットの  $A_1$  と  $A_2$  の間隔が GBT の  $\text{COO}^-$  基とカルボニルとの間隔に一致しないためである。一方同系列の基質であるブタノイルベンゾトリアゾールとヘキサノイルベンゾトリアゾールは GBT (ペンタノイルベンゾトリアゾール) が  $\text{COO}^-$  基とカルボニルの間に  $\text{CH}_2$  を3ケ持っているのに対し、それぞれ2ケと4ケの  $\text{CH}_2$  を持っている。そのため前2者の  $\text{COO}^-$  基とカルボニルの間隔はコポリマー5の  $A_1$  と  $A_2$  の間隔と一致しない。これら両種のアニオン性アゾリドを基質とした加溶媒分解にコポリマー5を触媒に加えた場合、 $k_{cat}$  は検知できなかった。Table 3 の  $(\lambda_c)_p=0.16991$  を式(9)に代入して計算した  $k_{CG}$  をTable 2に示した。その  $k_{CG}$  の値はFig. 6の左側の  $k_{cat}$  の最高値より10倍以上大きい値であった。

#### 4.2.3 機構Ⅲにかなう活性連鎖グループの $k_{CG}$

Table 4 に機構Ⅲにかなうコポリマー4の36種の連鎖ユニットの  $(\lambda_c)_p$  を  $\Phi_{3a}$  と  $\Phi_{3b}$  に分けて計算した。 $\Phi_{3a}$  に属す16種の連鎖ユニットは  $\text{COO}^-$  基 ( $B_4$ ) が2つ並んでいるグループであり、 $\Phi_{3b}$  に属す20種の連鎖ユニットは離れている2つの  $B_4$  を持つか、ただ1ケの  $B_4$  を持つグループである。Fig. 7 にマッチする機構Ⅲの触媒反応ではコポリマー4の  $\text{COO}^-$  基 ( $B_4$ ) が基質 (TBTI) のカチオン性チッ素を静電相互作用により引き寄せたあと、中性  $I_m$  核 ( $A_1$ ) が正面に近付いてきたカルボニルを攻撃する形になっている (Fig. 8)。その場合、 $\text{COO}^-$  基が2つ並んでいる前者では側鎖長の異なる  $A_1$  のカルボニル攻撃が行われ易いのに対し、 $\text{COO}^-$  基が単独に基質を引き寄せる後者では、 $A_1$  の攻撃がスムーズに行われるためには連鎖ユニット内の屈折か、基質の分子内屈折が要求される。Table 4 には  $\Phi_{3b}$  に属す連鎖ユニットのモル分率と重複するものおよび  $A_1$  と  $B_4$  の間隔が TBTI のカチオン性チッ素とカルボニルとの間隔に合致せず、機構Ⅲの触媒反応を行えないものも示しておいた。

Fig. 13 に Table 4 の  $\Phi_{3a}$  を  $\phi_A$  と  $\phi_1/\phi_A$  の関数として等高線で示した。Fig. 14 には  $\Phi_{3a} \sim \Phi_A$  のプロットを  $\phi_1/\phi_A$  を変数として、Fig. 13 より抽出して示した。これは Fig. 13 の

Table 4 Mole Fraction of Linkage Units Applicable to the Mechanism III.  
Copolymer 4,  $\phi_A=0.41$ ,  $R/2=0.385$ 

| Group   | Mole fraction of linkage units at $\phi_1/\phi_A=0.75$                                  |
|---|---|
| $\phi_{3a}-1$ $2\phi_{1441112}, 2\phi_{2441111}, 2\phi_{1442111}$<br>$2\phi_{1144211}, 2\phi_{1144112}$ | $10(\phi_A-R/2)^2(R/2)^2(\phi_B-R/2)\phi_1^3\phi_2/\phi_A^6\phi_B^2=3.41\times 10^{-4}$ |
| $\phi_{3a}-2$ $2\phi_{4411112}, 2\phi_{4411121}, 2\phi_{4421111}$                                       | $6(\phi_A-R/2)^3(R/2)(\phi_B-R/2)\phi_1^3\phi_2/\phi_A^7\phi_B=0.18\times 10^{-4}$      |
| $\phi_{3b}-1$ $2\phi_{2411114}, 2\phi_{1241114}$<br>$2\phi_{4111241}, 2\phi_{4241111}$                  | $8(\phi_A-R/2)^2(R/2)^3\phi_1^3\phi_2/\phi_A^7\phi_B=7.24\times 10^{-4}$                |
| $\phi_{3b}-2$ $2\phi_{1411142}, 2\phi_{2411411}$  | $4(\phi_A-R/2)(R/2)^4\phi_1^3\phi_2/\phi_A^6\phi_B^2=39.56\times 10^{-4}$               |
| $\phi_{3b}-3$ $2\phi_{121114}, 2\phi_{211114}$  | $4(\phi_A-R/2)^3(R/2)\phi_1^3\phi_2/\phi_A^7=0.328\times 10^{-4}$                       |
| $\phi_{3b}-4$ $2\phi_{141112}, 2\phi_{114112}$  | $4(\phi_A-R/2)^2(R/2)^2\phi_1^3\phi_2/\phi_A^6\phi_B=3.93\times 10^{-4}$                |

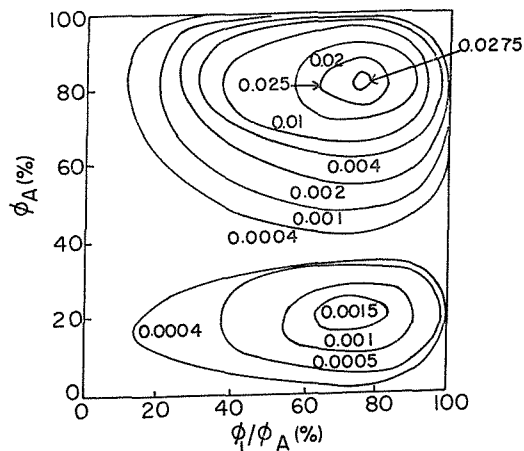
Linkage units overlapped with  $\phi_{3b}-3$  and  $\phi_{3b}-4$ . $2\phi_{4211114}, 2\phi_{4121114}, 2\phi_{2141114}, 2\phi_{1411124}, 2\phi_{1141124}$ .

Inapplicable units toward the mechanism III.

 $2\phi_{4121141}, 2\phi_{1421141}, 2\phi_{1241141}, 2\phi_{1142141}, 2\phi_{4142111}, 2\phi_{1414112}, 2\phi_{1142411}, 2\phi_{1214114}, 2\phi_{1121144},$  $2\phi_{1441121}, 2\phi_{1411211}, 2\phi_{111214}, 2\phi_{111214}, 2\phi_{114211}, 2\phi_{112411}, 2\phi_{2411111}$ .

断面図に相当する。各曲線は  $\phi_A=0.8$ ,  $\phi_1/\phi_A=0.75$  付近に高い山をもち,  $\phi_A=0.4$  近くの深い谷を経て,  $\phi_A=0.2$  近くの低い山に移って行く。つぎに  $\Phi_{3b}$  を  $\phi_A$  と  $\phi_1/\phi_A$  の関数として, Fig. 13 と同様な等高線で示しておき, さらに  $\phi_1/\phi_A$  を変数として,  $\Phi_{3b}$  と  $\phi_A$  のプロット (Fig. 14 と同様な断面図) を Fig. 15 に示した。Fig. 15 には  $\phi_A=0.65$ ,  $\phi_1/\phi_A=0.75$  付近に高い頂上があり,  $\phi_A=0.4$  付近の浅い谷がそのまま  $\phi_A=0.2$  付近の低い台地に広がっている。

Table 2 には Fig. 7 で最高の  $k_{cat}$  値を与えた  $\phi_1/\phi_A=0.75$  における  $\Phi_{3a}$  および  $\Phi_{3b}$  を  $(\lambda_c)_p$  として別々に式 (9) に代入して計算した二通りの  $k_{cat}$  を示した。  $\Phi_{3a}=(\lambda_c)_p$  の場

Fig. 13 Contour lines of  $\Phi_{3a}$  of copolymer 4.

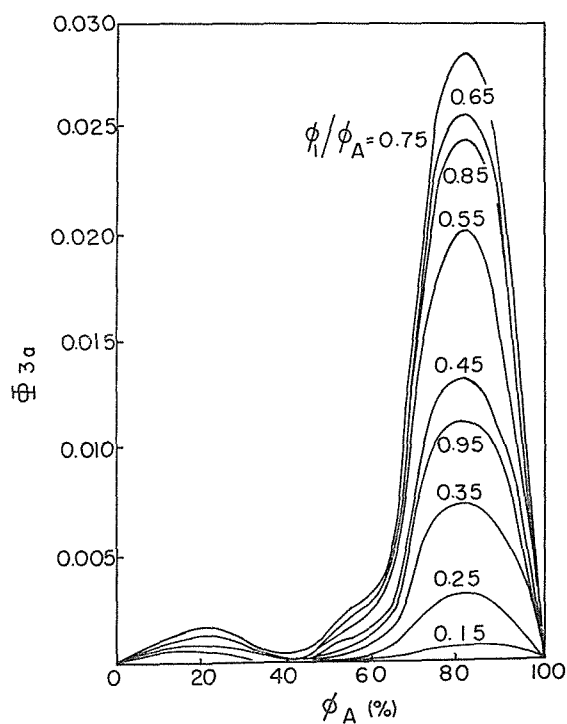


Fig. 14 Plots of  $\Phi_{3a}$  vs.  $\phi_A$  (%) of copolymer 4 at various  $\phi_1/\phi_A$ .

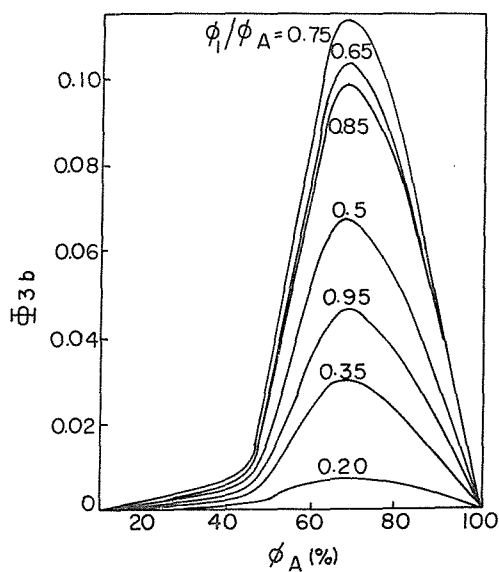


Fig. 15 Plots of  $\Phi_{3b}$  vs.  $\phi_A$  (%) of copolymer 4 at various  $\phi_1/\phi_A$ .

合,  $\phi_A=0.41$  のコポリマー 4 では  $\Phi_{3a}$  は Fig. 14 の深い谷に位置するため,  $(\lambda_c)_p$  は極めて小さく, それを用いて計算した  $k_{CG}$  は非常に大きい値 ( $k_{cat}$  の最高値の 4000 倍) になった。それに反して  $\Phi_{3b} \sim \phi_A$  プロットは  $\phi_A=0.4$  近くに浅い谷しか示さないため,  $(\lambda_c)_p$  は  $\Phi_{3a}$  の 10 倍にもなり, 換算した  $k_{CG}$  は  $k_{cat}$  の最高値の 300 倍程度に止まった。

#### 4.2.4 PVI<sub>m</sub> を触媒とした反応における $k_{CG}$ の計算

Fig. 16 に PVI<sub>m</sub> を触媒とした ABT および PBT (ともに中性アゾリド基質) の加溶媒分解 (20vol % エタノール水溶液) における  $k_{cat} \sim \phi_1/\phi_A$  ( $\phi_A=1$ ) のプロットを示す。実測の  $k_{cat}$  は  $\phi_1/\phi_A < 0.8$  では  $\phi_1^2 \sim \phi_1$  曲線によく一致する。PVI<sub>m</sub> では  $\phi_{1441} = \phi_{14441} = 0$  であるので  $\Phi_1 = \phi_{11}$  となる。しかし Table 2 に示したように,  $\phi_1=0.8$  および 0.7 において  $k_{cat}$  から換算した  $k_{CG}$  は  $k_{cat}$  の 2~3 倍程度に過ぎなかった。

Fig. 6 の右側に PVI<sub>m</sub> を触媒した GBT の加溶媒分解における  $k_{cat} \sim \phi_1/\phi_A$  プロットを示す。20°C, 26°C における反応で  $k_{cat}$  の最高値はともに  $\phi_1/\phi_A=0.75$  (3/4 則) に移り, 実測値のプロット ( $\phi_1^3 \cdot \phi_2$ ) の計算曲線 (実線と破線) 上に分府する。PVI<sub>m</sub> では  $\phi_4=0$  のため,  $[A_1-A_1-A_2-A_1]$  と  $[A_1-A_2-A_1-A_1]$  の連鎖ユニットによる機構Ⅲの触媒反応のみが考えられ, 活性連鎖ユニットのモル分率は  $2\phi_1^3\phi_2$  で表わされる ( $\phi_A=1$ ,  $\phi_B=0$ )。しかしその値を用いて式 (9) より計算した  $k_{CG}$  は実測の  $k_{cat}$  の最高値の 2~3 倍に過ぎなかった。

4.2.1~4.2.4 において計算された  $k_{CG}$  と実測の  $k_{cat}$  の最高値の比率 (換算倍率) は疎水性相互作用に基づく触媒反応においては数倍に過ぎないが, 静電相互作用に基づく触媒反応では最高 4000 倍にも達することが明らかになった。この理由は 4, 2, 3 の場合コポリマー 4 の  $\Phi_{3a}$  が極めて小さいため, 実測の  $k_{cat}$  が小さい場合でも, 活性基グループの作用速度 ( $k_{CG}$ ) が大きくなるわけである。そこでコポリマー 4 の  $\phi_A$  を考えて,  $\Phi_{3a}$  の大

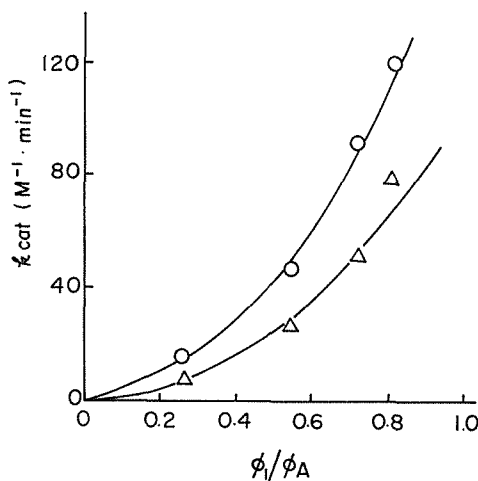


Fig. 16 Plots of  $k_{cat}$  vs.  $\phi_1/\phi_A$  on the PVI<sub>m</sub>-catalyzed solvolyses of ABT ( $\Delta$ ) and PBT (o).



羽山・石鍋：側鎖イミダゾール含有コポリマーの触媒反応速度におよぼす因子—活性基集団の分布率  
 さい場合に  $k_{CG}$  がいかになるかを考える必要がある。

### 4.3 $(\lambda_c)_p$ の有効率を考慮した $k_{CG}$ の計算

#### 4.3.1 $(\lambda_c)_p$ の有効率

いま  $[N_c]_p$  が全部触媒反応に貢献できるほど小さい値を示すとき（極端な例は $\alpha$ -キモトリプシンのように触媒活性基グループが1分子中にただ1ヶ所あるだけの場合），その  $(\lambda_c)_p$ ,  $k_{cat}$ ,  $k_{CG}$  をそれぞれ  $\lambda_s$ ,  $(k_{cat})_s$ ,  $(k_{CG})_s$  とすれば，式（9）より式（24）とおけ

$$(k_{cat})_s = (k_{CG})_s \lambda_s (1-\theta)^\delta \quad (24)$$

る。一方  $(\lambda_c)_p$  が  $\lambda_s$  に比べて大きな値となり， $[N_c]_p$  の全部が触媒反応に有効に働けないときは，式（9）で  $(\lambda_c)_p = \lambda^\omega$  とおけば，式（9）と式（23）より

$$\frac{k_{cat}}{(k_{cat})_s} = \frac{k_{CG} \lambda^\omega}{(k_{CG})_s \lambda_s} = \delta$$

となる。ここで  $k_{CG} \doteq (k_{CG})_s$  と考えられるので，式（25）を得る。

$$\left. \begin{aligned} k_{cat} &= \delta (k_{cat})_s \\ \lambda^\omega &= \delta \lambda_s \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

式（25）より  $\delta$ ，さらに  $\omega$  が定まると，式（9）より  $k_{CG}$  が計算できる。

#### 4.3.2 疎水性相互作用に基づく触媒反応における $(\lambda_c)_p$ の有効率と $\langle k_{CG} \rangle$ の計算

Fig. 17 と 18 にコポリマー 4 を触媒とした PNPA および ABT の加溶媒分解（20vol % エタノール水溶液）における  $k_{cat} \sim \phi_A$  プロットを示す。 $\phi_A < 0.5$  の試料では Fig. 10 で

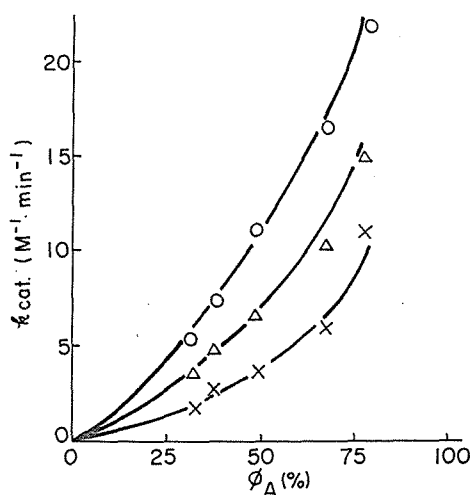


Fig. 17 Plots of  $k_{cat}$  vs.  $\phi_A$  (%) on the copolymer 4-catalyzed solvolysis of PNPA at  $\phi_1/\phi_A = 0.83$  (o), 0.72 ( $\Delta$ ), 0.5 (x).

$\Phi_1$  が最も小さい値となったとき, その  $\Phi_1$  を  $\lambda_s$  とし, その  $\phi_A$  に対応する  $k_{cat}$  を  $(k_{cat})_s$  として基準にとり, 式 (25) により  $\delta$  を定め, さらに  $\lambda_1^{\infty}$  を決定して  $\lambda_1^{\infty} = (\lambda_c)_p$  として式 (9) より  $\langle k_{CG} \rangle$  を計算した。それらの結果を Table 5 に示す。PNPA を基質に用いた場合は  $\langle \omega \rangle \simeq 1.0$  となり,  $\langle k_{CG} \rangle$  は Table 2 の値と大差なかった。しかし Fig. 18 の ABT を基質に用いた場合,  $\phi_A$  と pH の違いにより  $\langle \omega \rangle$  は 1.34~1.51 に変化した。

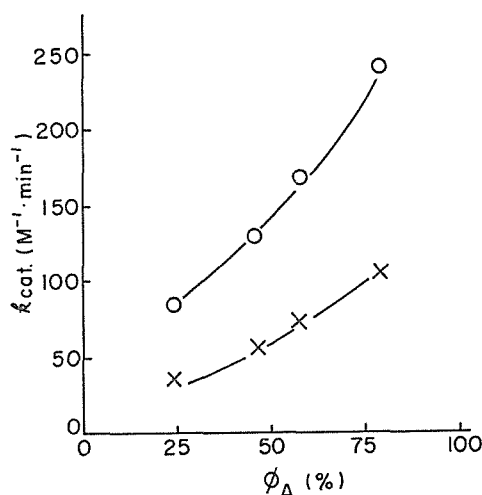


Fig. 18 Plots of  $k_{cat}$  vs.  $\phi_A$  (%) on the solvolysis of ABT catalyzed by copolymer 4 at  $\phi_1/\phi_A = 0.64$  (o) and 0.42 (x).

Table 5 Calculation of  $\langle \omega \rangle$  and  $\langle k_{CG} \rangle$

| Catalytic mechanism | Substrate-copolymer | $\phi_1/\phi_A$ | $\langle \omega \rangle$ | $\langle k_{CG} \rangle$<br>( $M^{-1} \cdot min^{-1}$ ) |
|---------------------|---------------------|-----------------|--------------------------|---|
| I                   | PNPA-4              | 0.50            | ca.1.0                   | 102.1   |
|                     |                     | 0.72            | "                        | 93.3  |
|                     |                     | 0.83            | "                        | 103.5   |
| I                   | ABT-4               | 0.42            | 1.34                     | 2900  |
|                     |                     | 0.64            | 1.51                     | 2526  |
| I                   | PNPA-5              | 0.86            | 1.12                     | 219   |
|                     |                     | 0.90            | 1.11                     | 316   |
| I                   | ABT-5               | 0.82            | 1.13                     | 856   |
|                     |                     | 0.89            | 1.14                     | 1665  |
| I                   | ANTI-5              | 0.94            | ca.1.0                   | 52.4  |
| III                 | TBTI-4              | 0.68            | 1.39                     | 539837 ( $G_1$ )  |
|                     |                     | "               | 1.37                     | 25467 ( $G_2$ )   |
|                     |                     | 0.317           | 1.31                     | 511394 ( $G_1$ )  |
|                     |                     | "               | 1.38                     | 47819 ( $G_2$ )   |
| III                 | ANTI-4              | 0.945           | 1.41                     | 675600 ( $G_1$ )  |
|                     |                     | "               | 1.40                     | 104547 ( $G_2$ )  |

そのときの  $\langle k_{cg} \rangle$  は実測の  $k_{cat}$  の最高値の10倍を超える値となり、さらに Table 2 に計算された  $k_{cg}$  の値より5～8倍大きくなった。 $\phi_A$  を変えて  $k_{cat}$  を実測すると  $k_{cat}$  の増加割合 ( $\delta$ ) は  $(\lambda_e)_p = \Phi_1$  の増加割合より小さくなる。すなわち、 $\phi_A$  が大きくなると、 $\Phi_1$  の全部が  $k_{cat}$  の増加に貢献できなくなることを示している。Fig. 17, 18 の実線は Table 5 の  $\langle k_{cg} \rangle$  を用いて描いた  $k'_{cat}$  と  $\phi_A$  の計算曲線である。

Fig. 19 にコポリマー5を触媒とした PNPA, ABT および ANTI の加溶媒分解における  $k_{cat}$  と  $\phi_A$  の関係を示す。コポリマー5の  $\Phi_1 \sim \phi_A$  プロットでは、Fig. 10 (コポリマー4) に見られるような  $\phi_A = 0.45 \sim 0.55$  の範囲にわたる谷が見られず、 $\Phi_1$  は  $\phi_A$  の減少とともにゆるやかな傾斜をとりつつ減少する。したがって一番小さい  $\phi_A$  値で実測された  $k_{cat}$  を  $(k_{cat})_s$  とし、そのときの  $\Phi_1$  を  $\lambda_s$  として式 (25) より  $\delta$ 、さらに  $\lambda^\omega$  が定まる。Table 5 の PNPA, ABT では  $\langle \omega \rangle \simeq 1.13$  であった。しかし ANTI では  $\langle \omega \rangle$  は約1.0 であった。Table 5 に示した  $\langle k_{cg} \rangle$  は PNPA—コポリマー5では PNPA—コポリマー4の場合よりも2～3倍大きくなった。しかし ABT—コポリマー5では ABT—コポリマー4の場合より相当小さいけれども ( $1/2 \sim 1/3$ )、ABT—コポリマー4の場合の  $k_{cg}$  (Table 2) に比べるとなお2～3倍大きい値となっている。Table 2 の値が  $\phi_1/\phi_A = 0.8$  における  $\Phi_1$  を用いて  $k_{cg}$  を計算したため、このように  $\langle k_{cg} \rangle$  との差を生じたものと思われる。Table 5 の ANTI—コポリマー5では  $\langle k_{cg} \rangle$  の値は PNPA, ABT の場合より小さい値となっている。

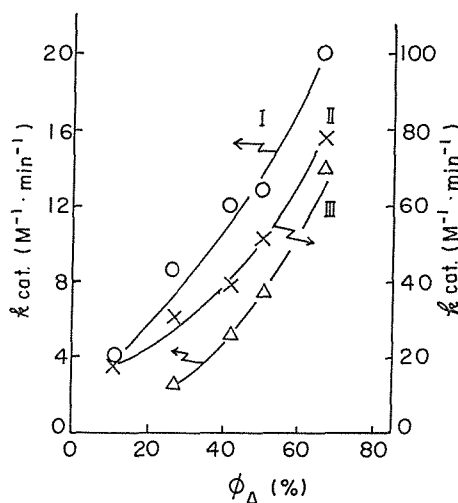


Fig. 19 Plots of  $k_{cat}$  vs.  $\phi_A$  (%) on the copolymer 5-catalyzed solvolyses of PNPA (I), ABT (II) and ANTI(III).

#### 4.3.3 静電相互作用に基づく触媒反応における $(\lambda_e)_p$ の有効率と $\langle k_{cg} \rangle$ の計算

Fig. 20 に  $\phi_A$  の異なるコポリマー4を触媒に用いた TBTI の加溶媒分解における  $k_{cat}$  と  $\phi_A$  の関係を示す。 $\phi_A = 0.47$  では Fig. 14 の  $\Phi_{3a}$  が最も小さい値を示すので、この  $\Phi_{3a}$  を  $\lambda_s$  とし、さらにそれに対応する実測の  $k_{cat}$  を  $(k_{cat})_s$  として式 (25) より  $\delta$  を定め、

それより  $(\lambda^\omega)_{3a}$  を決定し  $(\lambda_e)_p$  とした。Fig. 15 の  $\Phi_{3b}$  の場合も同様な方法で  $(\lambda^\omega)_{3b}$  を決定した。そして  $\phi_1/\phi_A=0.68$  と  $0.317$  における  $\langle\omega\rangle$  と  $\langle k_{CG}\rangle$  を計算して Table 5 に示した。ここで  $G_1, G_2$  はそれぞれ  $\Phi_{3a}=(\lambda^\omega)_{3a}, \Phi_{3b}=(\lambda^\omega)_{3b}$  を  $(\lambda_e)_p$  として式 (9) より計算した  $\langle k_{CG}\rangle$  である。 $G_1, G_2$  ともに  $\langle\omega\rangle$  は  $1.27\sim 1.39$  となり、 $G_1$  は  $510,000\sim 540,000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $G_2$  は  $25,000\sim 47,000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$  となった。これらの値は  $\phi_A=0.41$ ,  $\phi_1/\phi_A=0.75$  において計算した  $\Phi_{3a}$  と  $\Phi_{3b}$  より式 (9) で得られた  $k_{CG}$  の値 (Table 2) とよく似ている。 $\phi_A=0.41$  では Fig. 14 の  $\Phi_{3a}$  が最小値を示すところであったので、Table 2 の  $k_{CG}$  は非常に高い値になったと考えられる。一方 Fig. 14 と 15 の  $\Phi_{3a}, \Phi_{3b}$  は  $\phi_A$  の変化とともに極端に変化するので、 $\langle k_{CG}\rangle$  の計算には  $\Phi_{3a}, \Phi_{3b}$  をそのまま用いることができず、 $(\lambda_e)_p$  の有効率  $\langle\omega\rangle$  を考慮に入れた式 (25) の補正が必要になると云えよう。Fig. 20 の実測点に沿った実線の部分は  $\langle k_{CG}\rangle$  より  $\lambda^\omega_{3a}$  を用いて逆算した  $k'_{cat}\sim\phi_A$  曲線であり、破線の部分は実測点以外の部分の計算曲線である。

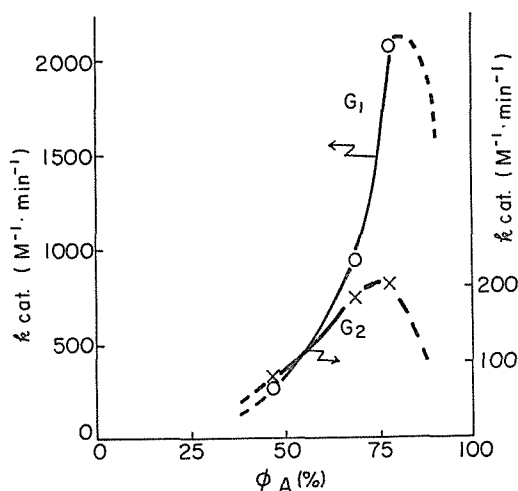


Fig. 20 Plots of  $k_{cat}$  vs.  $\phi_A$  (%) on the solvolysis of TBTI catalyzed by copolymer 4 at  $\phi_1/\phi_A=0.682$  (o) and  $0.317$  (x).

Fig. 21 に  $\phi_1/\phi_A=0.945$  において  $\phi_A$  を変えたコポリマー 4 を触媒に用いた ANTI の加溶媒分解における  $k_{cat}$  と  $\phi_A$  の関係を示す。Fig. 13 と 15 から  $\phi_1/\phi_A=0.945$  における  $\Phi_{3a}$  と  $\phi_{3b}$  を求め、 $\Phi_A=0.375$  における  $\Phi_{3a}, \Phi_{3b}$  を  $\lambda_s$ , そのときの  $k_{cat}$  を  $(k_{cat})_s$  として式 (25) より  $\delta$  と  $\lambda^\omega=(\lambda_e)_p$  を決定した。Table 5 に  $\langle\omega\rangle$  と  $\langle k_{CG}\rangle$  を  $G_1$  と  $G_2$  に分けて示した。 $\langle\omega\rangle$  は  $1.41$  ( $G_1$ ) と  $1.40$  ( $G_2$ ) であった。Fig. 21 の TBTI～コポリマー 4 における  $k_{cat}\sim\phi_A$  曲線に比べて、Fig. 21 の実測の  $k_{cat}$  は最高値は  $1/10$  程度であったが、 $G_1$  の  $\langle k_{CG}\rangle$  はほぼ Table 2 の  $k_{CG}$  と近い値で得られ、 $G_2$  の  $\langle k_{CG}\rangle$  は約 2 倍となった。Fig. 21 の実線で示した曲線（実測の範囲内）と破線の部分はともに Table 5 の  $G_1$  の  $\langle k_{CG}\rangle$  を用いて逆算した  $k'_{cat}\sim\phi_A$  曲線である。実測値と計算曲線は Fig. 20 に示されるほど接近していないが、傾向は似ていた。 $G_1$  の  $\langle k_{CG}\rangle$  が実測の  $k_{cat}$  が小さいにも拘らず、

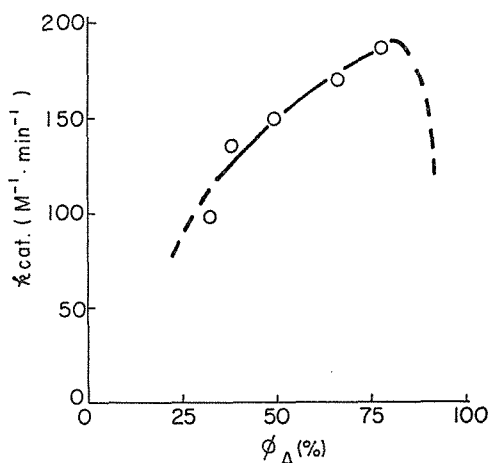


Fig. 21 Plot of  $k_{cat}$  vs.  $\phi_A$  (%) on the solvolysis of ANTI catalyzed by copolymer 4 at  $\phi_1/\phi_A=0.945$ .

$675,000M^{-1} \cdot min^{-1}$  の値になったのは、 $\phi_A=0.375$  における  $\Phi_{3a}=\lambda_s$  の値が  $0.0003$  で極めて小さいことに起因していると云えよう。Table 5 では  $\langle k_{cg} \rangle$  が大きく計算される場合、 $\langle \omega \rangle$  が大きい値で得られている。 $\langle \omega \rangle$  は触媒活性部の有効率に関するパラメーターであるから、基質の加水分解において、触媒活性部のモル分率が高い条件で  $\langle \omega \rangle$  が大きくなることは、触媒活性部の有効率が低下することを示唆する。

本研究を行うにあたり、有益な御教示をいただいた米国ミシガン大学化学学科 C.G.Overberger 教授に感謝申し上げ、実験に協力された修士修了生渡辺宣夫氏、技官伊藤恵子氏に謝意を表します。

## References

- 1) C.G.Overberger and N.Vorchheimer, **J. Amer. Chem. Soc.**, **85**, 951 (1963).
- 2) C.G.Overberger and J.C.Salamone, **Acc. Chem. Res.**, **2**, 217 (1969).
- 3) T.Kunitake, F.Shimada and C.Aso, **J. Amer. Chem. Soc.**, **91**, 2716 (1969); **93**, 4247 (1971).
- 4) C.G.Overberger, M.Morimoto, I.Cho and J.C.Salamone, **J. Amer. Chem. Soc.**, **93**, 3222, 3228 (1971).
- 5) T.Shimidzu, A.Furuta and Y.Nakamoto, **Macromolecules**, **7**, 160 (1974).
- 6) H.A.Staab, **Angew. Chem. Internat. Ed.**, **1**, 351 (1962).
- 7) 羽山茂, 高分子, **22**, 154 (1973).
- 8) S.Hayama, **Bull. Textile Institute, Faculty of Eng. Yamagata Univ.**, Vol. 9, p. 13 (1973).
- 9) S.Hayama, **Bull. of Yamagata Univ. Eng.**, Vol. 13, No. 2, p. 99 (1974).
- 10) S.Hayama and C.G.Overberger, **XXIII Internat. Symposium on Macromolecules**, Madrid, 1974, Vol. 1,
- 11) S.Hayama and M.Takeishi, **IUPAC Symposium on Macromolecules**, Dublin (Ireland), Vol 2, p. 467 (1977).
- 12) S.Hayama, M.Takeishi and S.Niino, **XXVI IUPAC TOKYO**, Vol. 5, p. 1240 (1977).
- 13) S.Hayama, M.Takeishi, S.Fujii and Y.Watanabe, **Bull. of Yamagata Univ. Eng.**, Vol. 15, No. 2, p. 181 (1979).
- 14) M.Takeishi, O.Hara, S.Niino and S.Hayama, **Macromolecules**, **12**, 531 (1979).
- 15) 羽山茂, 新野昭伍, 武石誠, 高分子論文集, **36** 13 (1979).
- 16) 羽山茂, 岡村俊明, 渡辺宣夫, 大沢修一, 山形大学紀要, (工学), Vol. 16, No. 1 p. 27 (1980).
- 17) 羽山茂, 武石誠, 新野昭伍, 岡村俊明, 高文子論文集, **37** 477 (1980).
- 18) S.Hayama, M.Takeishi, S.Niino and T.Okamura, **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.**, **18**, 2941 (1980).
- 19) 羽山茂, 板垣義実, 原修, 藤井庄三, 山形大学紀要, (工学), Vol. 16, No. 2, p. 227 (1981).
- 20) W.P.Jencks and J.Carriuolo, **J. Biol. Chem.**, **234**, 1280 (1959).
- 21) T.H.Fife, **J. Amer. Chem. Soc.**, **87**, 4597 (1965).
- 22) 今堀和友, 現代化学, **35**, 49 (1974).
- 23) H.J.Harwood and W.H.Ritchey, **J. Polym Sci.; Polym. Lett. Ed.**, **2**, 601 (1964).

## Mole Fractions of Active Linkages Effective to the Heterogeneous Catalytic Rate of the Imidazole-Containing Copolymers

Shigeru HAYAMA<sup>\*1</sup> and Takao ISHINABE<sup>\*2</sup>

*\*1 Department of Polymer Chemistry, \*2 Macromolecular Research Laboratory, Faculty of Engineering.*

It is generally accepted that the catalytic activity of imidazole(Im)-containing copolymer prepared as a model of hydrolytic enzyme is due to the cooperation between Im function and other functional group. Since the Im function pendent along the copolymer chain is divided in near neutral solution to neutral portion ( $A_1$ ) and cationic one( $A_2$ ) and forms a complicated copolymer chain with other monomer unit(B), it is necessary to consider the heterogeneous catalytic reaction on the catalytic hydrolysis of labile ester and azolide. In this paper the rate constant of the heterogeneous catalytic reaction( $k_{CG}$ ) was related to that calculated toward the total Im concentration( $k_{cat}$ ) through the sum of mole fractions of active linkages $\{(\lambda_e)_p\}$  applicable to a specific catalytic reaction mechanism. To obtain the  $(\lambda_e)_p$  value, it was needed to introduce a synthetic equation calculatable independently each mole fraction of n-linkage unit connected in series along the copolymer chain. On the catalytic reaction caused by the hydrophobic interaction between neutral substrate and Im function, the ratio( $k_{CG}/k_{cat}$ ) was only two to six, however, on the catalytic reaction caused by the electrostatic interaction, the revalued  $k_{CG}$  became 250–3000 times larger than the highest value of  $k_{cat}$  observed.